

- 3 NOV. 1975

P. - 61.486

Case 1613

4422891

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: B01J/C10G

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de UOP INC.

entidad norteamericana

establecida en Ten UOP Plaza-Algonquin & Mt. Prospect  
Roads, Des Plaines, Illinois, Estados Uni  
dos de América.

por: "PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR UN HIDROCARBURO"

Prioridad reivindicada: Estados Unidos de América, el 8  
de Noviembre de 1974, nº 522.209.

5

El asunto de la presente invención es un nuevo compuesto catalítico multimetálico ácido que tiene excepcional actividad y resistencia a la desactivación cuando se emplea en un procedimiento de conversión de hidrocarburo que requiera un catalizador que tenga tanto una función de hidrogenación-deshidrogenación con una función de formación de ión carbonio. Más exactamente, la presente invención implica un nuevo compuesto catalítico multimetálico ácido de función doble, que, muy sorprendentemente, permite mejoras sustanciales en procedimientos de conversión de hidrocarburo que han usado tradicionalmente un catalizador de función doble. En otro aspecto, la presente invención comprende los procedimientos mejorados que se producen por uso de un compuesto catalítico que comprende una combinación de cantidades catalíticamente eficaces de un componente del grupo del platino, un componente de cobalto, un componente de estaño y un componente de halógeno con un material de soporte poroso; específicamente, un procedimiento de reformación mejorado que utiliza el catalizador en cuestión para mejorar las características de actividad,

10

15

20

25

selectividad y estabilidad.

5 Los compuestos que tienen una función de  
hidrogenación-deshidrogenación y una función de formación  
de ión carbonio son ampliamente usados hoy día como cata-  
lizadores en muchas industrias, tal como la industria del  
petróleo y petroquímica, para acelerar un amplio espectro  
de reacciones de conversión de hidrocarburo. En general,  
se cree que la función de formación de ión carbonio está  
10 asociada con un material de acción ácida, del tipo de óxi-  
do refractario adsorbente poroso, que se utiliza típicamente  
como soporte o vehículo de un componente metálico  
pesado, tal como los metales o compuestos de metal de los  
grupos V a VIII de la tabla periódica, a los que general-  
mente se atribuye la función de hidrogenación-deshidrogenación.  
15

Estos compuestos catalíticos se usan para  
acelerar una amplia variedad de reacciones de conversión  
de hidrocarburo, tales como hidrocraqueo, hidrogenolisis,  
isomerización, deshidrogenación, hidrogenación, desulfuración,  
20 ciclización, polimerización, alcoholación, craqueo,  
hidroisomerización, desalcoholación, transalcoholación,  
etc. En muchos casos, las aplicaciones comerciales de estos  
catalizadores están en procedimientos en los que están  
transcurriendo simultáneamente más de una de las reacciones.  
25 Un ejemplo de este tipo de procedimiento es la re

formación, en la que una corriente de alimentación de hidrocarburo, que contiene parafinas y naftenos, se somete a condiciones que favorecen la deshidrogenación de naftenos a aromáticos, deshidrociclisación de parafinas a aromáticos, isomerización de parafinas y naftenos, hidrocraqueo e hidrogenólisis de naftenos y parafinas, y reacciones similares, para producir una corriente de producto rica en octanos o rica en aromáticos. Otro ejemplo es un procedimiento de hidrocraqueo en el que se utilizan catalizadores de este tipo para efectuar la hidrogenación y craqueo selectivos de materiales insaturados de alto peso molecular, hidrocraqueo selectivo de materiales de alto peso molecular, y otras reacciones similares, para producir una corriente de salida más valiosa, que en general hierve más bajo. Aún otro ejemplo es un procedimiento de hidroisomerización en el que una fracción de hidrocarburo que es relativamente rica en compuestos parafínicos de cadena recta se pone en contacto con un catalizador de función doble, para producir una corriente de salida rica en compuestos isoparafínicos.

Independientemente de la reacción implicada, o del procedimiento concreto implicado, tiene importancia crítica que el catalizador de función doble presente no solo la capacidad de efectuar inicialmente sus funciones específicas, sino también que tenga la capacidad de

efectuarlas satisfactoriamente durante periodos de tiempo prolongados. Los términos analíticos usados en la técnica para medir lo bien que un catalizador concreto efectúa las funciones a que se destina, en un ambiente concreto de reacción de hidrocarburo, son la actividad, selectividad y estabilidad. Y para fines de discusión aquí, estos términos se definen convenientemente, para un material de carga dado, como sigue: (1) actividad es una medida de la capacidad del catalizador para convertir hidrocarburos reaccionantes en productos, a un nivel de severidad específico, donde nivel de severidad significa las condiciones usadas, es decir, la temperatura, presión, tiempo de contacto y presencia de diluyentes tales como H<sub>2</sub>; (2) selectividad se refiere a la cantidad de producto o productos deseado(s) obtenida, en relación a la cantidad de reaccionantes cargados o convertidos; (3) estabilidad se refiere a la velocidad de cambio con el tiempo de los parámetros actividad y selectividad, implicando la menor velocidad, evidentemente, un catalizador más estable. En un procedimiento de reformación, por ejemplo, actividad se refiere comúnmente a la cantidad de conversión que tiene lugar para un material de carga dado a un nivel de severidad específico, y se mide típicamente por el índice de octano de la corriente de producto C<sub>5</sub> + ; selectividad se refiere a la cantidad de rendimiento de C<sub>5</sub>+, en relación

a la cantidad de la carga, que se obtiene al nivel de ac  
tividad o de selectividad concreto; y la estabilidad se  
igual a típicamente a la velocidad de cambio con el tiem-  
po de la actividad, según se mide por el índice de octa-  
5 no del producto  $C_5^+$ , y de la selectividad, según se mide  
por el rendimiento de  $C_5^+$ . En realidad, la última afir-  
mación no es estrictamente correcta, debido a que en ge-  
neral se efectúa un procedimiento de reformación conti-  
nuo para producir un producto  $C_5^+$  de octano constante,  
10 ajustando continuamente el nivel de severidad para alcan-  
zar ese resultado; y además, para este procedimiento, el  
nivel de severidad se varía usualmente ajustando la tem-  
peratura de conversión en la zona de reacción, de manera  
que, de hecho, la velocidad de cambio de la actividad ha-  
15 lla respuesta en la velocidad de cambio de las tempera-  
turas de conversión, y los cambios de este último pará-  
metro se toman habitualmente como indicativos de la es-  
tabilidad de la actividad.

Como es bien sabido por los expertos en  
20 la técnica, la causa principal de la desactivación o ines-  
tabilidad observadas en un catalizador de función doble,  
cuando se usa en una reacción de conversión de hidrocar-  
buro, está asociada al hecho de que se forma coque sobre  
la superficie del catalizador durante el curso de la reac-  
25 ción. Más específicamente, en estos procedimientos de con

versión de hidrocarburo las condiciones utilizadas dan típicamente como resultado la formación de material carbonoso pesado, de alto peso molecular, negro, sólido o semisólido, que es una sustancia polímera con defecto de hidrógeno que tiene propiedades parecidas a las de tanto los aromáticos polinucleares como el grafito. Este material reviste la superficie del catalizador, y así reduce su actividad, apantallando de los reaccionantes sus puntos activos. En otras palabras, el comportamiento de este catalizador de función doble es sensible a la presencia de depósitos carbonosos o coque sobre la superficie del catalizador. Por tanto, el principal problema con que se enfrentan los que trabajan en este área de la técnica es el desarrollo de compuestos catalíticos más activos y/o selectivos, que no sean tan sensibles a la presencia de estos materiales carbonosos, y/o que tengan la capacidad de suprimir la velocidad de formación de estos materiales carbonosos sobre el catalizador. Visto en términos de parámetros de comportamiento, el problema es desarrollar un catalizador de función doble que tenga unas características superiores de actividad, selectividad y estabilidad. En particular, para un procedimiento de reformación, el problema se expresa típicamente en términos de desplazar y estabilizar la relación rendimiento de C<sub>5</sub>+/octano al nivel de severidad más bajo posi-

ble, siendo el rendimiento de  $C_5^+$  representativo de la selectividad, y siendo el octano proporcional a la actividad.

5                    Los autores de la presente invención han  
hallado ahora un compuesto catalítico multimetálico áci  
do, de función doble, que posee características mejora  
das de actividad, selectividad y estabilidad cuando se  
emplea en un procedimiento para convertir hidrocarburos  
del tipo que ha utilizado hasta ahora compuestos cata  
10                    líticos ácido de función doble, tal como procedimientos  
para isomerización, hidroisomerización, deshidrogenación,  
desulfuración, desnitrogenación, hidrogenación, alcohila  
ción, oesalcoholación, desproporcionamiento, polimeri  
zación, hidrodesealcoholación, transalcoholación, ciclisa  
15                    ción, deshidrociclización, craqueo, hidrocraqueo, halo  
genación, reformación, y procedimientos similares. En par  
ticular, han determinado que un catalizador ácido que com  
prende una combinación de cantidades catalíticamente efi  
caces de un componente del grupo del platino, un componen  
20                    te de cobalto, un componente de estaño y un componente de  
halógeno, con un material de soporte refractario poroso,  
puede permitir que se mejore sustancialmente el comporta  
miento de los procedimientos de conversión de hidrocarbu  
ro que utilizan catalizadores de función doble, si los  
25                    componentes metálicos están uniformemente dispersados por

todo el material de soporte, y si sus estados de oxidación se controlan para que estén en los estados especificados más adelante. Además, los autores de la presente invención han determinado que un compuesto catalítico ácido que comprende una combinación de cantidades catalíticamente eficaces de un componente del grupo del platino, un componente de estano, un componente de cobalto y un componente de cloruro, con un material de soporte de alúmina, se puede utilizar para mejorar sustancialmente el comportamiento de un procedimiento de reformación que trabaja con una fracción de gasolina de bajo octano, para producir un reformado de alto octano, si los componentes metálicos están dispersados uniformemente por todo el material de soporte de alúmina, si el tamaño de cristalito o partícula de los componentes de estaño y cobalto es menor que 100 angstroms en su dimensión máxima, y si los estados de oxidación de los componentes metálicos se fijan en el estado que se especifica más adelante. En el caso de un procedimiento de reformación, la principal ventaja asociada con el uso de la presente invención implica la adquisición de la capacidad de trabajar de manera estable en una operación a alta severidad; por ejemplo, un procedimiento de reformación a presión baja o moderada, destinado a producir un reformado C<sub>5</sub>+ que tiene un octano de aproximadamente 100 F-1 neto. Co-

mo se indica, la presente invención implica esencialmente el hallazgo de que la adición de un componente de estaño y un componente de cobalto a un catalizador de conversión de hidrocarburo, ácido de función doble, que contiene un componente del grupo del platino, puede permitir que las características de comportamiento del catalizador se mejoren acusada y materialmente, si se cumple con las limitaciones, especificadas más adelante, respecto a las cantidades de ingredientes, tamaño de partícula de los restos de estaño y cobalto, estados de oxidación de metales, y distribución de componentes metálicos en el soporte.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un compuesto catalítico ácido que comprende un material de soporte poroso que contiene, en base al elemento, 0,01 a 2% en peso de metal del grupo del platino, 0,5 a 5% en peso de cobalto, 0,01 a 5% en peso de estaño, y 0,1 a 3,5% en peso de halógeno, donde el metal del grupo del platino, el estaño y el cobalto están dispersados uniformemente por todos el material de soporte poroso, donde sustancialmente todo el metal del grupo del platino está presente en estado metálico elemental, donde sustancialmente todo el estaño está presente en un estado de oxidación por encima del metal elemental, y donde sustancialmente todo el cobalto está presente en el estado metálico elemental, o en un estado que es reducible al estado metálico elemen

tal bajo condiciones de conversión de hidrocarburo.

5 Un segundo objeto es proporcionar un procedimiento para convertir un hidrocarburo, que comprende poner en contacto el hidrocarburo, bajo condiciones de conversión de hidrocarburo, con el anterior compuesto catalítico ácido.

10 Preferiblemente, el compuesto contendría 0,05 a 1% en peso de platino, 0,5 a 2% en peso de cobalto, 0,05 a 1% en peso de estaño, y 0,5 a 1,5% en peso de halógeno..

15 Considerando primero el material de soporte poroso utilizado en la presente invención, se prefiere que el material sea un soporte poroso adsorbente de mucha área superficial, que tenga un área superficial de aproximadamente 25 a aproximadamente 500 m<sup>2</sup>/g. El material de soporte poroso debe ser relativamente refractario a las condiciones utilizadas en el procedimiento de conversión de hidrocarburo, y se pretende incluir dentro del ámbito de la presente invención materiales de soporte  
20 que se han utilizado tradicionalmente en catalizadores de conversión de hidrocarburo de función doble, tales como: (1) carbono activado, coque o carbón vegetal; (2) sílice o gel de sílice, carburo de silicio, arcillas y silicatos, incluyendo los preparados sintéticamente y  
25 los presentes en la naturaleza, y que pueden ser o no

ser tratados con ácido, por ejemplo arcilla de attapulgita, arcilla de china, tierra de diatomeas, tierra de batán, caolín, kieselguhr, etc, (3) cerámicas, porcelana, ladrillo calcinado machacado, bauxita; (4) óxidos inorgánicos refractarios tales como alúmina, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de cromo, óxido de berilio, óxido de vanadio, óxido de cesio, óxido de hafnio, óxido de cinc, óxido de magnesio, óxido de boro, óxido de torio, sílice-alúmina, sílice-óxido de magnesio, óxido de cromo-alúmina, alúmina-óxido de boro, sílice-óxido de zirconio, etc; (5) aluminosilicatos zeolíticos cristalinos tales como merdenita y/o faujasita presentes en la naturaleza o preparados sintéticamente, ya sea en forma de hidrógeno o en una forma que haya sido tratada con cationes multivalentes; (6) espinelas tales como  $MgAl_2O_4$ ,  $FeAl_2O_4$ ,  $ZnAl_2O_4$ ,  $MnAl_2O_4$ ,  $CaAl_2O_4$  y otros compuestos similares que tienen la fórmula  $MO \cdot Al_2O_3$ , donde M es un metal que tiene una valencia de 2; y (7) combinaciones de elementos de uno o más de estos grupos. Los materiales de soporte porosos preferidos para uso en la presente invención son óxidos inorgánicos refractarios, obteniéndose los mejores resultados con un material de soporte de alúmina. Son materiales de alúmina adecuados las alúminas cristalinas conocidas como alúmina gamma, eta y zeta, dando los mejores resultados la alúmina gamma o eta. Además, en algunas realizaciones el

material de soporte de alúmina puede contener pequeñas proporciones de otros óxidos inorgánicos refractarios bien conocidos, tales como sílice, óxido de zirconio, óxido de magnesio, etc; sin embargo, el soporte preferido es alúmina gamma o eta sustancialmente pura. Los materiales de soporte preferidos tienen una densidad aparente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,8 g/cc, y unas características de área superficial tales que el diámetro medio de poros es aproximadamente 20 a 300 angstroms, el volumen de poros es aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 cc/g, y el área superficial es aproximadamente 100 a aproximadamente 500 m<sup>2</sup>/g. En general, los mejores resultados se obtienen típicamente con un material de soporte de alúmina gamma que se usa en forma de partículas esféricas que tienen: un diámetro relativamente pequeño (es decir, típicamente aproximadamente 1/6 cm), una densidad aparente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,8 g/cc, un volumen de poros de aproximadamente 0,4 ml/g y un área superficial de aproximadamente 200 m<sup>2</sup>/g.

Un constituyente esencial del compuesto multimetálico ácido usado en la presente invención es un componente de estaño, y es una característica esencial de la presente invención que sustancialmente todo el componente de estaño del compuesto esté en un estado de oxidación por encima del metal elemental. Es decir, se cree que se obtie

nen los mejores resultados cuando sustancialmente todo el componente de estaño existe en el compuesto catalítico en el estado de oxidación  $\pm 2$  o  $\pm 4$ . Por tanto, el componente de estaño estará presente en el compuesto como un compuesto químico tal como el óxido, haluro, oxihaluro, y similares, donde el resto de estaño está en un estado de oxidación positivo, o en combinación química con el material de soporte de manera tal que el componente de estaño esté en un estado de oxidación positivo. Los experimentos de reducción controlados, con los compuestos catalíticos producidos por los métodos preferidos de preparación del presente compuesto catalítico, han establecido que el componente de estaño de estos catalizadores está en un estado de oxidación positivo, y no se reduce por contacto con hidrógeno a temperaturas comprendidas entre  $538^{\circ}\text{C}$  y  $649^{\circ}\text{C}$ . Es importante observar que esta limitación al estado de oxidación del componente de estaño requiere un cuidado extremado en la preparación y el uso del presente catalizador, para asegurar que no esté sometido a una atmósfera reductora a temperaturas por encima de  $649^{\circ}\text{C}$ . Es igualmente significativa la observación de que solo cuando el componente de estaño está en un estado uniformemente dispersado en el material de soporte es cuando tiene capacidad para mantener su estado de oxidación positivo al someterse a la etapa de reducción previa descri-

ta más adelante. Dicho de otra forma, si el componente de estaño no se dispersa apropiadamente en el soporte, puede ser reducido en la etapa de reducción previa y dar como resultado un catalizador inferior. En base a la evidencia de que  
5 se dispone actualmente, se cree que los mejores resultados se obtienen cuando el componente de estaño está presente en el catalizador como óxido de estaño. El término "óxido de estaño", tal como aquí se usa, se refiere a un complejo de coordinación de estaño-oxígeno, que no es necesariamente este-  
10 quiométrico.

Interrelacionados con esta limitación al estado de oxidación están los factores de dispersión del componente de estaño en el soporte, y del tamaño de partícula del componente de estaño. Se ha establecido que solo cuando  
15 el componente de estaño está uniformemente dispersado por todo el material de soporte en un tamaño de partícula o cristalito que tenga una dimensión máxima menor que 100 angstroms es cuando puede mantener con éxito su estado de oxidación preferido al someterle a un tratamiento de reducción pre-  
20 via a alta temperatura o a condiciones de conversión de hidrocarburo, según se describe más adelante. Así, una característica esencial de la presente invención es que el presente compuesto catalítico multimetálico ácido se prepara de manera seleccionada para cumplir con las limitaciones men-  
25 cionadas para el tamaño de partícula y dispersión uniforme.

Por uso de la expresión "dispersión uniforme de un componente específico en el material de soporte" se pretende describir la situación en que la concentración del ingrediente específico es aproximadamente la misma en cualquier porción razonablemente divisible del material de soporte. Análogamente, la expresión "partículas o cristallitos que tienen una dimensión máxima menor que 100 Å" está destinada a indicar partículas que pasarían a través de un tamiz que tuviese una abertura de 100 Å, si fuera posible construir tal tamiz.

El componente de estaño se puede incorporar en el compuesto catalítico de cualquier manera adecuada de la que se sepa que dispersa eficazmente este componente por todo el material de soporte, en el tamaño de partícula requerido. Así, este componente se puede añadir al soporte por coprecipitación o cogelificación de una sal de estaño soluble adecuada con el material de soporte, por intercambio de iones entre los iones de estaño adecuados y los iones contenidos en el material de soporte, cuando los puntos de intercambio de iones están uniformemente distribuidos por todo el soporte, o por impregnación controlada del material de soporte con una sal de estaño soluble adecuada, bajo condiciones seleccionadas para que tengan como resultado la penetración del componente de estaño por todas las secciones del material de soporte.

te. Un método preferido para incorporar el componente de estaño implica la coprecipitación o cogelificación del mismo durante la preparación del material de soporte preferido, alúmina. Este método implica típicamente la adición de un compuesto de estaño soluble adecuado, tal como cloruro estannoso o estánnico, a un hidrosol de alúmina, mezclar estos ingredientes para obtener una distribución uniforme del resto de estaño por todo el sol, y combinar luego el hidrosol con un agente de gelificación adecuado y dejar caer la mezcla resultante en un baño de aceite. Tras secar y calcinar el material de soporte gelificado resultante, se obtiene una combinación íntima de alúmina y óxido de estaño que tiene la dispersión y el tamaño de partícula requeridos. Otro método preferido para incorporar el componente de estaño en el compuesto catalítico implica la utilización de un compuesto de estaño soluble y que se pueda descomponer, para impregnar el material de soporte poroso. Son compuestos de estaño adecuados el bromuro estannoso, cloruro estannoso, cloruro estánnico, cloruro estánnico pentahidratado, diamina de cloruro estánnico, tricloruro-bromuro estánnico, cromato estánnico, fluoruro estannoso, fluoruro estánnico, yoduro estánnico, sulfato estánnico y tartrato estánnico. En general, el disolvente usado en esta etapa de impregnación se elige en base a la ca-

pacidad para disolver el compuesto de estaño deseado y mantener el resto de estaño en solución hasta que esté distribuido uniformemente por todo el material de soporte, y preferiblemente es una solución acuosa bastante fuertemente  
5 ácida. Son ácidos adecuados el ácido clorhídrico, ácido nítrico y similares; y los ácidos orgánicos fuertemente ácidos tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido cítrico, ácido málico, ácido fórmico y ácido tartárico. En general, el componente de estaño se puede incorporar ya sea antes de o simultáneamente con, o después de, que los otros  
10 componentes metálicos se añadan al material de soporte. Sin embargo, los autores de la presente invención han hallado que se obtienen excelentes resultados cuando el componente de estaño se incorpora en el material de soporte durante su  
15 preparación, y los otros componentes metálicos se añaden en una etapa subsiguiente de impregnación, tras haber calcinado el material de soporte que contiene estaño.

Un segundo ingrediente esencial del catalizador en cuestión es el componente del grupo del platino.  
20 Es decir, se pretende cubrir el uso de platino, iridio, osmio, rutenio, rodio, paladio, o mezclas de ellos, como segundo componente del presente compuesto. Una característica esencial de la presente invención es que sustancialmente todo este componente del grupo del platino existe dentro  
25 del compuesto catalítico final en el estado metálico ele-

mental.

Este componente del grupo del platino se puede incorporar en el compuesto catalítico de cualquier manera adecuada de la que se sepa que tiene como resultado una distribución relativamente uniforme de este componente en el material de soporte, tal como coprecipitación o cogelificación, intercambio de iones o impregnación. El método preferido para preparar el catalizador implica la utilización de un compuesto, soluble y que se pueda descomponer, de metal del grupo del platino, para impregnar el material de soporte de manera relativamente uniforme. Por ejemplo, este componente se puede añadir al soporte desmenuzando este último con una solución acuosa de ácido cloroplatínico o cloroirídico o cloropaládico, o tricloruro de rodio.

Un tercer ingrediente esencial del compuesto catalítico multimetálico ácido de la presente invención es un componente de cobalto. Aunque este componente se puede incorporar inicialmente en el compuesto, en muchas formas que se pueden descomponer que se citan más adelante, el hallazgo básico de los autores de la presente invención es que el estado catalíticamente activo para la conversión de hidrocarburo, con este componente, es el estado metálico elemental. En consecuencia, una característica de la presente invención es que sustancialmente todo

el componente de cobalto existe en el compuesto catalítico ya sea en el estado metálico elemental o en un estado que se pueda reducir al estado elemental bajo las condiciones de conversión de hidrocarburo. Se obtienen ejemplos de este último estado cuando el componente de cobalto está inicialmente presente en forma de óxido, haluro, oxihaluro de cobalto, y compuestos similares que se pueden reducir. Como corolario de este hallazgo básico sobre el estado activo del componente de cobalto, se desprende que la presencia de cobalto en formas que no se puedan reducir bajo las condiciones de conversión de hidrocarburo se ha de evitar escrupulosamente, si se han de conseguir todos los beneficios de la presente invención. Son ilustrativos de esas formas indeseadas el sulfuro de cobalto y los compuestos oxiazufrados de cobalto, tal como el sulfato de cobalto. Se obtienen los mejores resultados cuando el compuesto contiene inicialmente todo el componente de cobalto en el estado metálico elemental, o en un estado de óxido que se pueda reducir, o en una mezcla de estos estados. Toda la evidencia disponible indica que el método de preparación preferido específicamente descrito en el Ejemplo I da como resultado un catalizador que tiene el componente de cobalto en una forma de óxido que se puede reducir.

El componente de cobalto se puede incorpo-

rar en el compuesto catalítico de cualquier manera adecuada conocida por los expertos en la técnica de formulación de catalizadores, para dar como resultado una distribución relativamente uniforme de cobalto en el material de soporte, tal como coprecipitación, cogelificación, intercambio de iones, impregnación, etc. Además, se puede añadir en cualquier etapa de la preparación del compuesto, ya sea durante la preparación del material de soporte o después, ya que el método preciso de incorporación usado no se considera crítico. Sin embargo, se obtienen los mejores resultados cuando el componente de cobalto está distribuido de manera relativamente uniforme por todo el material de soporte, en un tamaño de partícula o cristalito relativamente pequeño, que tenga como dimensión máxima menos de 100 angstroms, y los métodos preferidos son aquellos de los que se sabe que dan como resultado un compuesto que tiene una distribución relativamente uniforme del resto de cobalto en un tamaño de partícula relativamente pequeño. Un método aceptable para incorporar este componente en el compuesto implica la cogelificación o coprecipitación del componente de cobalto durante la preparación del material de soporte preferido, alúmina. Este método comprende usualmente la adición de un compuesto de cobalto soluble, que se pueda descomponer y reducir, tal como cloruro o nitrato de cobalto, al hidrosol de alúmina antes de que gelifi-

que. La mezcla resultante se acaba luego por etapas usuales de gelificación, envejecimiento, secado y calcinación, como se ha explicado antes. Una manera preferida de incorporar este componente es una etapa de impregnación en la que el material de soporte poroso se impregna con una solución adecuada que contiene cobalto, ya sea antes, durante o después de que el material de soporte se calcine u oxide. El disolvente usado para formar la solución de impregnación puede ser agua, alcohol, éter o cualquier otro disolvente orgánico o inorgánico adecuado, con tal de que el disolvente no interaccione adversamente con ninguno de los demás ingredientes del compuesto, ni interfiera con la distribución y reducción del componente de cobalto. Las soluciones de impregnación preferidas son soluciones acuosas de compuestos de cobalto solubles en agua y que se pueden descomponer y reducir. Los mejores resultados se obtienen cuando la solución de impregnación es una solución acuosa de cloruro de cobalto no nitrato de cobalto. Este componente de cobalto se puede añadir al material de soporte ya sea antes de, simultáneamente con, o después de que los demás componentes metálicos se combinen con él. Usualmente se consiguen los mejores resultados cuando este componente se añade simultáneamente con el componente del grupo del platino, mediante una solución acuosa ácida de impregnación. De hecho, se obtienen excelentes resultados, como se pre-

senta en los ejemplos, con un método de impregnación que usa una solución acuosa ácida que comprende ácido cloroplatínico, cloruro cobaltoso y ácido clorhídrico.

5 Es esencial incorporar un componente de halógeno en el compuesto catalítico multimetálico ácido de la presente invención. Aunque la forma precisa de la química de la asociación del componente de halógeno con el material de soporte no se conoce del todo, es habitual referirse en la técnica al componente de halógeno como  
10 si estuviera combinado con el material de soporte, o con los demás ingredientes del catalizador, en forma del haluro (p.ej en forma del cloruro). Este halógeno combinado puede ser fluor, cloro, yodo, bromo, o mezclas de ellos. De ellos, se prefieren al fluor, y particularmente el clo-  
15 ro, para los fines de la presente invención. El halógeno se puede añadir al material de soporte de cualquier manera adecuada, ya sea durante la preparación del soporte o antes o después de la adición de los demás componentes. Por ejemplo, el halógeno se puede añadir, en cualquier  
20 etapa de la preparación del material de soporte, o al material de soporte calcinado, como solución acuosa de un compuesto adecuado que contenga halógeno, que se pueda descomponer, tal como fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, cloruro amónico, etc. El  
25 componente de halógeno, o una porción del mismo, se puede

combinar con el material de soporte durante la impregnación de este último con los componentes del grupo del platino, de cobalto o de estaño; por ejemplo, por utilización de una mezcla de ácido cloroplatínico y cloruro de hidrógeno. En otra situación, el hidrosol de alúmina que se utiliza típicamente para formar el material de soporte de alúmina preferido puede contener halógeno, y aportar por tanto al menos una porción del componente de halógeno al compuesto final.

Respecto a las cantidades especialmente preferidas de los diversos componentes metálicos del catalizador en cuestión, se ha hallado que es buena práctica especificar las cantidades del componente de cobalto y del componente de estaño en función de la cantidad del componente del grupo del platino. En esta base, la cantidad del componente de cobalto se elige ordinariamente de manera que la proporción atómica entre cobalto y metal del grupo del platino contenidos en el compuesto sea 0,8:1 a 66:1, siendo el intervalo preferido 1,6:1 a 18:1. Análogamente, la cantidad del componente de estaño se elige ordinariamente para que produzca un compuesto que contenga una proporción atómica entre estaño y platino o paladio metal de 0,1:1 a 13:1, siendo el intervalo preferido 0,3:1 a 5:1.

Otro parámetro significativo para el pre-

sente catalizador es el "contenido total de metales", que se define de manera que sea la suma del componente del grupo del platino, componente de cobalto y componente de estaño, calculado en base a los elementos. Se obtienen ordinariamente buenos resultados con el catalizador en cuestión cuando este parámetro se fija a un valor de 0,15 a 4% en peso, consiguiéndose ordinariamente los mejores resultados a una carga de metales de 0,3 a 3% en peso.

Un ingrediente opcional para el catalizador multimetálico de la presente invención es un componente Friedel Crafts de haluro metálico. Este ingrediente es particularmente útil en las realizaciones de conversión de hidrocarburo, de la presente invención, en las que se prefiere que el catalizador utilizado tenga una función ácida fuerte o de craqueo asociada con el mismo, por ejemplo en una realización en la que los hidrocarburos se hayan de hidrocraquear o isomerizar con el catalizador de la presente invención. Entre los haluros metálicos adecuados del tipo de Friedel-Crafts se incluyen el cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, cloruro férrico, bromuro férrico, cloruro de cinc y compuestos similares, produciendo ordinariamente los mejores resultados dos haluros de aluminio, y en particular el cloruro de aluminio. En general, este ingrediente opcional se puede incorporar en el compuesto de la presente invención por cualquiera

de los métodos usuales para añadir haluros metálicos de este tipo; sin embargo, los mejores resultados se obtienen ordianariamente cuando el haluro metálico se sublima sobre la superficie del material de soporte, según el método preferido expuesto en la patente de los EE.UU. nº 2.999.074. El componente se puede utilizar en general en cualquier cantidad que sea catalíticamente eficaz, prefiriéndose generalmente un valor elegido del intervalo de 1 a 100% en peso del material de soporte.

Independientemente de los detalles de cómo se combinen los componentes del catalizador con el material de soporte poroso, el catalizador final se secará en general a una temperatura de 93° a 316°C durante un periodo de al menos 2 a 24 horas, y finalmente se calcinará u oxidará a una temperatura de 371° a 593°C en una atmósfera de aire u oxígeno, durante un periodo de 0,5 a 10 horas, para convertir sustancialmente todos los componentes metálicos a la correspondiente forma de óxido. Debido a que se utiliza en el catalizador un componente de halógeno, los mejores resultados se obtienen en general cuando el contenido de halógeno del catalizador se ajusta, durante la etapa de oxidación, por inclusión de un compuesto de halógeno o que contiene halógeno, tal como HCl, en la atmósfera de aire u oxígeno utilizada. En particular, cuando el componente de halógeno del catali-

zador es cloro, se prefiere usar una proporción molar entre  $H_2O$  y  $HCl$  de 5:1 a 100:1 durante al menos una porción de la etapa de oxidación, para ajustar el contenido final de cloro del catalizador a un intervalo de 0,1 a 3,5% en peso. Preferiblemente, la duración de esta etapa de halogenación es de 1 a 5 horas.

5

El compuesto catalítico oxidado resultante se somete preferiblemente a una etapa de reducción sustancialmente exenta de agua y exenta de hidrocarburo, antes de su uso en la conversión de hidrocarburos. Esta etapa está destinada a reducir selectivamente el componente del grupo del platino al estado metálico elemental, y a asegurar una dispersión uniforme y finamente dividida de los componentes metálicos por todo el material de soporte, mientras se mantiene al componente de estaño en un estado de oxidación positivo. Preferiblemente se usa hidrógeno sustancialmente puro y seco (es decir, menos de 20 ppm en volumen de  $H_2O$ ) como agente reductor en esta etapa. El agente reductor se pone en contacto con el catalizador oxidado bajo condiciones que incluyen una temperatura de reducción de 427°C a 649°C, y un periodo de tiempo de aproximadamente 0,5 a 10 horas, eficaces para reducir sustancialmente todo el componente del grupo del platino al estado metálico elemental, mientras se mantiene al componente de estaño en un estado de oxidación

10

15

20

25

por encima del metal elemental. Muy sorprendentemente, los autores de la presente invención han hallado que si esta etapa de reducción se efectúa con una corriente de hidrógeno exenta de hidrocarburo, a la temperatura indicada, y si el componente de cobalto está apropiadamente distribuido en el material de soporte, en forma de óxido y en el tamaño de partícula especificado, no se reducirá en esta etapa ninguna cantidad sustancial del componente de cobalto. Sin embargo, una vez que el catalizador ve una mezcla de hidrógeno e hidrocarburo, sustancialmente todo el componente de cobalto se reduce rápidamente en el intervalo de temperatura de reducción especificado. Este tratamiento de reducción se puede efectuar in situ, como parte de una secuencia de puesta en marcha, si se toman precauciones para secar previamente la instalación hasta un estado sustancialmente exento de agua, y si se usa hidrógeno sustancialmente exento de agua y exento de hidrocarburo.

El compuesto catalítico reducido resultante se mantiene preferiblemente en estado exento de azufre, tanto durante su preparación como luego durante su uso en la conversión de hidrocarburos.

Según la presente invención, un material de carga de hidrocarburo e hidrógeno se ponen en contacto con el presente catalizador multimetálico ácido, en una zona de conversión de hidrocarburo. Esta puesta en contacto

se puede efectuar usando el catalizador en un sistema de lecho fijo, un sistema de lecho móvil, un sistema de lecho fluidizado, o en una operación de tipo discontinuo; sin embargo, en vista del peligro de pérdidas por rozamiento del valioso catalizador, y de bien conocidas ventajas de operación, se prefiere usar un sistema de lecho fijo o un sistema de lecho móvil en fase densa, tal como se muestra en la patente de los EE.UU. nº 3.725.249.

En el caso de que el catalizador multi-  
metálico ácido de la presente invención se use en una  
operación de reformación, los materiales de carga preferidos son aquellos consistentes esencialmente en naftenos y parafinas, aunque en algunos casos también puede haber aromáticos y/u olefinas presentes. Esta clase preferida incluye gasolinas de destilación directa, gasolinas naturales, gasolinas sintéticas y similares. Por otra parte, frecuentemente es ventajoso cargar gasolinas craqueadas térmica o catalíticamente, o fracciones de las mismas que hierven más alto. También se pueden usar con  
ventaja mezclas de gasolinas de destilación directa y craqueadas. El material de carga de gasolina puede ser una gasolina con todo su intervalo de ebullición, que tenga un punto de ebullición inicial de 10° a 66°C y un punto de ebullición final comprendido entre 163° y 220°C, o puede ser una fracción seleccionada de la misma, que general

mente será una fracción que hierve más alto, comúnmente denominada nafta pesada, por ejemplo una nafta que hierva en el intervalo de  $C_7$  a  $204^{\circ}C$ .

5 En otras realizaciones de conversión de hidrocarburo, el material de carga será del tipo usual habitualmente usado para la clase concreta de conversión de hidrocarburo que se esté efectuando. Por ejemplo, en una realización típica de isomerización, el material de carga puede ser un material parafínico rico en parafinas  
10 normales  $C_4$  a  $C_8$ , o un material rico en butano normal, o un material rico en n-hexano, o una mezcla de isómeros de xileno, etc. En una realización de deshidrogenación, el material de carga puede ser cualquiera de los hidrocarburos que se pueden deshidrogenar conocidos, ta-  
15 les como un compuesto alifático que contiene 2 a 30 átomos de carbono por molécula, una parafina normal  $C_4$  a  $C_{30}$ , un alcohilaromático  $C_8$  a  $C_{12}$ , un nafteno, y similares. En realizaciones de hidrocraqueo, el material de carga será típicamente un gasoil, aceite de ciclo craqueado pesado, etc. Además, los alcohilaromáticos y naftenos se pueden isomerizar convenientemente usando el catalizador de la presente invención. Análogamente, los hidrocarburos puros o sustancialmente puros se pueden con-  
20 vertir en productos más valiosos por uso del catalizador multimetálico ácido de la presente invención, en cual-  
25

quiera de los procedimientos de conversión de hidrocarburo, conocidos en la técnica, que usan un catalizador de función doble.

5                    Los mejores resultados se consiguen usualmente en la conversión de hidrocarburos con el presente compuesto catalítico multimetálico ácido cuando el catalizador se usa en un ambiente sustancialmente exento de azufre. Con la expresión "ambiente sustancialmente exento de azufre" se pretende querer decir que la cantidad total (expresada como azufre elemental equivalente) de azufre o com  
10                    puestos que contienen azufre, que son capaces de producir un sulfuro metálico bajo las condiciones de reacción usadas, que entra en la zona de reacción que contiene el presente catalizador, procedentes de cualquier fuente, se man  
15                    tiene continuamente en una cantidad equivalente a menos de 10 ppm en peso del material de carga de hidrocarburo, más preferiblemente menos de 5 ppm en peso, y lo más preferible  
                     mente menos de 1 ppm en peso.

20                    En el caso de que el contenido de azufre en la corriente de alimentación para el presente procedimiento sea mayor que las cantidades antes especificadas, es necesario, desde luego, tratar el material de carga para eliminar de él los contaminantes de azufre indeseados. Esto se consigue fácilmente usando cualquiera de los métodos de  
25                    tratamiento previo catalítico usuales, tal como hidrorrefi-

nación, hidrotreatmento, hidrodesulfuración, y similares, para eliminar sustancialmente todos los contaminantes sulfurados, nitrogenados y productores de agua de esta corriente de alimentación. Ordinariamente esto implica someter  
5 la corriente de alimentación que contiene azufre a contacto con un catalizador adecuado de hidrorrefinación, resistente al azufre, en presencia de hidrógeno, bajo condiciones de conversión elegidas para descomponer los contaminantes de azufre contenidos en ella y formar sulfuro de hidrógeno.  
10

En una realización de reformación se prefiere generalmente utilizar el nuevo compuesto catalítico multimetálico ácido en un ambiente sustancialmente exento de agua. Es esencial para conseguir este estado en la zona de reformación el control del nivel de agua presente en el material de carga y la corriente de hidrógeno que se están cargando a la zona. Los mejores resultados se obtienen ordinariamente cuando la cantidad total de agua que entra en la zona de conversión, procedente de cualquier fuente, se  
15 mantiene a un nivel menor que 20 ppm, y preferiblemente menor que 5 ppm, expresado como peso de agua equivalente en el material de carga. En general, esto se puede conseguir por control cuidadoso del agua presente en el material de carga y en la corriente de hidrógeno. El material de carga  
20 se puede secar usando cualquier medio de secado adecuado co  
25

nocido en la técnica, tal como un adsorbente sólido usual que tenga gran selectividad para el agua, por ejemplo aluminosilicatos sódicos o cálcicos cristalinos, gel de sílice, alúmina activada, tamices moleculares, sulfato cálcico anhidro, sodio con gran área superficial, y adsorbentes similares. Análogamente, el contenido de agua en el material de carga se puede ajustar por operaciones adecuadas de separación en una columna de fraccionamiento o dispositivo análogo. Y en algunos casos se puede usar ventajosamente una combinación de secado por adsorción y secado por destilación, para efectuar una eliminación casi total del agua del material de carga. En un modo de operación especialmente preferido, el material de carga se seca a un nivel correspondiente a menos de 5 ppm en peso de equivalente de H<sub>2</sub>O. En general, se prefiere mantener la corriente de hidrógeno que entra en la zona de conversión de hidrocarburo a un nivel de aproximadamente 10 ppm en volumen de agua o menos, y lo más preferiblemente a aproximadamente 5 ppm en volumen o menos. Si el nivel de agua en la corriente de hidrógeno es demasiado alto, el secado de la misma se puede efectuar convenientemente poniendo en contacto la corriente de hidrógeno con un desecante adecuado, tal como los antes mencionados.

En la realización de reformación se retira de la zona de reformación una corriente efluente y se lle-

va por unos medios de enfriamiento hasta una zona de separación, mantenida típicamente a  $-40$  a  $66^{\circ}\text{C}$ , donde una corriente gaseosa rica en hidrógeno se separa de una corriente de producto líquido de alto octano, comúnmente llamada reformado sin estabilizar. Cuando el nivel de agua en la corriente de hidrógeno está fuera del intervalo antes especificado, al menos una porción de esta corriente gaseosa rica en hidrógeno se retira de la zona de separación y se lleva a través de una zona de adsorción que contiene un adsorbente selectivo para el agua. La corriente de hidrógeno resultante, sustancialmente exenta de agua, se puede recircular luego por medios de compresión adecuados, de nuevo a la zona de reformación. La fase líquida de la zona de separación se retira típicamente y se trata comúnmente en un sistema de fraccionamiento, para ajustar la concentración de butano, controlando así la volatilidad del extremo frontal del reformado resultante.

Las condiciones utilizadas en las numerosas realizaciones de conversión de hidrocarburo de la presente invención son en general las habitualmente usadas en las técnicas para la reacción concreta, o combinación de reacciones, que se haya de efectuar. Por ejemplo, entre las condiciones de isomerización de alcohilaromáticos y parafinas se incluyen: una temperatura de  $0^{\circ}$  a  $538^{\circ}\text{C}$ ; una

presión de la atmosférica a 100 atmósferas; una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo de 0,5:1 a 20:1; y una VEHL (velocidad espacial horaria de líquido) de 0,2 hr<sup>-1</sup> a 10 hr<sup>-1</sup>. Las condiciones de deshidrogenación incluyen: una temperatura de 371° a 677°C, una presión de 0,1 a 10 atmósferas, una VEHL de 1 a 40 hr<sup>-1</sup>, y una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo de 1:1 a 20:1. Análogamente, las condiciones de hidrocrqueo incluyen típicamente: una presión de 35 a 205 atmósferas, una temperatura de 204° a 482°C, una VEHL de 0,1 hr<sup>-1</sup> a 10 hr<sup>-1</sup>, y una proporción de hidrógeno a carga de 178 a 1.780 v/v.

En la realización de reformación de la presente invención, la presión utilizada se elige del intervalo de 1 a 69 atmósferas. Se obtienen resultados particularmente buenos a presión baja o moderada; concretamente, una presión de 7,8 a 31,5 atmósferas. De hecho, es una ventaja singular de la presente invención que permite una operación estable a una presión menor que las que hasta ahora se han utilizado con éxito en los sistemas de reformación llamados "continuos" (es decir, reformación durante periodos de aproximadamente 5 a aproximadamente 70 o más metros cúbicos de carga por kilogramo de catalizador sin regeneración con catalizador monometálico todo de platino. En otras palabras, el catalizador

multimetálico ácido de la presente invención permite que la operación de un sistema de reformación continuo se efectúe a presión menor (es decir, 7,8 a 31,5 atmósferas) durante una vida de ciclo del catalizador aproximadamente igual o mejor, antes de la regeneración, que lo que se ha conseguido antes de ahora con catalizadores monometálicos usuales a mayor presión (es decir, 28 a 42 atmósferas). Por otra parte, las extraordinarias características de actividad y actividad-estabilidad del catalizador de la presente invención permiten que las condiciones de reformación, efectuada a presiones de 28 a 42 atmósferas, consigan una vida de ciclo del catalizador sustancialmente aumentada antes de regeneración.

La temperatura requerida para reformación con el presente catalizador es marcadamente menor que la requerida para una operación de reformación similar usando un catalizador de gran calidad de la técnica anterior. Esta significativa y deseable característica de la presente invención es consecuencia de la extraordinaria actividad del catalizador multimetálico ácido de la presente invención para reacciones de mejora de octano que se inducen preferiblemente en una operación típica de reformación. Por tanto, la presente invención requiere una temperatura comprendida entre 427° y 593°C, y preferiblemente 482° a 566°C. Como es bien sabido por los expertos en

la técnica de reformación continua, la selección inicial de la temperatura dentro de este amplio intervalo se hace primordialmente en función del octano deseado para el producto reformado, considerando las características del material de carga y del catalizador. Ordinariamente, por tanto, la temperatura se aumenta luego lentamente durante la campaña, para compensar la inevitable desactivación que tiene lugar, para proporcionar un producto de octano constante. Por tanto, una característica de la presente invención es que no solo los requisitos iniciales de temperatura son sustancialmente menores, sino también la velocidad a que se aumenta la temperatura para mantener un producto de octano constante es sustancialmente menor para el catalizador de la presente invención que para una operación equivalente con un catalizador de reformación de gran calidad que se manufacture exactamente de la misma manera que el catalizador de la presente invención, salvo por la inclusión de los componentes de cobalto y estaño. Además, para el catalizador de la presente invención, la pérdida de rendimiento de  $C_5^+$  para un aumento dado de temperatura es sustancialmente menor que para un catalizador de reformación de gran calidad de la técnica anterior. La extraordinaria actividad del presente catalizador se puede utilizar en un cierto número de maneras muy beneficiosas, para permitir un comportamiento aumentado de un pro-

cedimiento de reformación catalítica, en relación al obtenido en una operación similar con un catalizador monometálico o bimetálico de la técnica anterior. Algunas de ellas son: (1) el índice de octano de un producto  $C_5+$  se puede  
5 aumentar sustancialmente sin sacrificar longitud de campaña con el catalizador. (2) La duración de la operación del procedimiento, antes de que se haga necesaria la regeneración, puede aumentar significativamente (es decir, la longitud de campaña con el catalizador o vida de ciclo). (3)  
10 El redimiento de  $C_5+$  se puede aumentar disminuyendo la presión media en el reactor, sin cambio de la longitud de campaña con el catalizador. (4) Los costes de inversión se pueden disminuir sin sacrificio de la vida de ciclo, disminuyendo los requisitos de gas de recirculación, ahorrando así  
15 en el coste de capital para la capacidad del compresor, o disminuyendo los requisitos de carga inicial de catalizador, ahorrando así en el coste del catalizador y en el coste de capital de los reactores. (5) La capacidad de producción se puede aumentar acusadamente sin sacrificio de la  
20 vida de ciclo del catalizador, si se dispone de suficiente capacidad en calentadores.

La realización de reformación de la presente invención también utiliza típicamente el hidrógeno suficiente para proporcionar una cantidad de 1 a 20 moles de  
25 hidrógeno por mol de hidrocarburo que entra en la zona de

reformación, obteniéndose excelentes resultados cuando se usan 2 a 6 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburo. Análogamente, la velocidad espacial horaria de líquido (VEHL) usada en la reformación se elige del intervalo de 0,1 a 10 hr<sup>-1</sup>, prefiriéndose un valor comprendido entre 1 y 5 hr<sup>-1</sup>. De hecho, una característica de la presente invención es que permite efectuar operaciones a una VEHL mayor que la que normalmente se puede conseguir de forma estable en un procedimiento de reformación continuo, con un catalizador de reformación de gran calidad de la técnica anterior. Esta última característica tiene una significación económica inmensa, ya que permite que un procedimiento de reformación continua funcione al mismo nivel de capacidad de producción con menos existencias de catalizador, o a un nivel de capacidad de producción muy aumentado con las mismas existencias de catalizador que se han usado hasta ahora con catalizadores de reformación usuales, sin sacrificio en la vida del catalizador antes de regeneración.

#### 20 EJEMPLO I

Un material de soporte de alúmina que contenía estaño, que comprendía esferas de 1/6 cm, se preparó formando un sol de cloruro de hidroxil-aluminio disolviendo 25 gránulos de aluminio sustancialmente puro en una solución:

de ácido clorhídrico, añadiendo cloruro estánnico al sol  
resultante, en cantidad elegida para que tuviese como re-  
sultado un catalizador acabado que contenía aproximadamen-  
te 0,2% en peso de estaño, añadiendo hexametilentetramina  
5 al resultante sol de alúmina que contiene estaño, gelifi-  
cando la solución resultante por caída a un baño de aceite,  
para formar partículas esféricas de un hidrogel que contie-  
ne aluminio y que contiene estaño, envejeciendo y lavando  
las partículas resultantes, y finalmente secando y calci-  
10 nando las partículas envejecidas y lavadas, para formar  
partículas esféricas de alúmina gamma que contienen una  
dispersión uniforme de aproximadamente 0,2% en peso de es-  
taño en forma de óxido de estaño, y aproximadamente 0,3%  
en peso de cloruro combinado. En las enseñanzas de la pa-  
15 tente de los EE.UU. nº 2.620.314 se dan detalles adicio-  
nales en cuanto a este método de preparación del material  
preferido de soporte de alúmina gamma.

Luego se preparó una solución acuosa de im-  
pregnación que contenía ácido cloroplatínico, cloruro co-  
20 baltoso y cloruro de hidrógeno. Después se mezcló el ma-  
terial de soporte de alúmina que contiene estaño con la  
solución de impregnación. La cantidad de reactivos conteni-  
da en esta solución de impregnación se calculó para que  
diera como resultado un compuesto final que contuviese, en  
25 base a los elementos, 0,30% en peso de platino y 1,0% en

5 peso de cobalto. Para asegurar una dispersión uniforme de los componentes metálicos por todo el material de soporte, la cantidad de ácido clorhídrico usada fué aproximadamente 3% en peso de las partículas de alúmina. Esta etapa de im-  
pregnación se efectuó añadiendo las partículas de material de soporte a la mezcla de impregnación con agitación cons-  
tante. Además, el volumen de la solución era aproximadamen-  
te el mismo que el volumen de huecos de las partículas del material de soporte. La mezcla de impregnación se mantuvo  
10 en contacto con las partículas de material de soporte duran-  
te un periodo de aproximadamente 1/2 a aproximadamente 3 ho-  
ras, a una temperatura de aproximadamente 21°C. Después,  
la temperatura de la mezcla de impregnación se elevó hasta  
aproximadamente 106°C y se evaporó el exceso de solución  
15 en un periodo de aproximadamente 1 hora. Las partículas  
impregnadas secas resultantes se sometieron luego a un tra-  
tamiento de oxidación en una corriente de aire seco, a una  
temperatura de aproximadamente 525°C y a una VEHG (veloci-  
dad espacial horaria de gas) de aproximadamente 500 hr<sup>-1</sup>  
20 durante aproximadamente 1/2 hora. Esta etapa de oxidación  
estaba destinada a convertir sustancialmente todos los in-  
gredientes metálicos a las correspondientes formas de óxi-  
do. Las esferas oxidadas resultantes se pusieron subsiguientemen-  
te en contacto, en una etapa de tratamiento con halógeno,  
25 con una corriente de aire que contenía H<sub>2</sub>O y HCl en propor-

ción molar de aproximadamente 30:1, durante aproximadamente 2 horas, a 525°C, y a una VEHG de aproximadamente 500 hr<sup>-1</sup>, para ajustar el contenido de halógeno en las partículas de catalizador a un valor de aproximadamente 1,09% en peso. Las esferas tratadas con halógeno se sometieron luego a una segunda etapa de oxidación, con una corriente de aire seco a 525°C y a una VEHG de 500 hr<sup>-1</sup>, durante un periodo adicional de aproximadamente 1/2 hora.

Las partículas de catalizador oxidadas y tratadas con halógeno se sometieron luego a un tratamiento de reducción previa en seco, destinado a reducir el componente de platino al estado elemental mientras se mantiene al componente de estaño en estado de oxidación positivo, mediante puesta en contacto del mismo, durante aproximadamente 1 hora, con una corriente de hidrógeno seco, sustancialmente exenta de hidrocarburo, que contiene menos de 5 ppm en vol. de H<sub>2</sub>O, a una temperatura de aproximadamente 566°C, una presión ligeramente mayor que la atmosférica, y un caudal de la corriente de hidrógeno a través de las partículas de catalizador correspondiente a una velocidad espacial de gas de aproximadamente 400 hr<sup>-1</sup>.

El examen de una muestra del resultante catalizador reducido por técnicas de resonancia de spin electrónico, indicó que sustancialmente todo el componente de platino se había reducido, mientras que sustancialmente to-

do el componente de estaño permanecía en el estado de óxi-  
do de estaño. Experimentos de reducción controlados análo-  
gamente, junto con evidencia adicional de resonancia de  
spin electrónico, establecieron que, una vez completada  
5 esta etapa de reducción, sustancialmente todo el cobalto  
estaba en una forma de óxido que se podía reducir fácilmen-  
te. Los estudios de rayos X y resonancia de spin electró-  
nico de los cristallitos de cobalto contenidas en el presen-  
te catalizador, después de haber sido expuesto a hidrocar-  
10 buros durante la operación de reformación subsiguientemen-  
te descrita, indicaron que sustancialmente todo el compo-  
nente de cobalto se redujo al estado metálico elemental,  
bajo las condiciones de reformación utilizadas.

Se analizó una muestra de las partículas  
15 de catalizador reducido resultantes, y se halló que conte-  
nía, en base al elemento, aproximadamente 0,30% en peso  
de platino, aproximadamente 1,0% en peso de cobalto, apro-  
ximadamente 0,2% en peso de estaño; y aproximadamente 1,09%  
en peso de cloruro. Esto corresponde a una proporción ató-  
20 mica entre estaño y platino de 1,1:1, y a una proporción  
atómica entre cobalto y platino de 11:1. El catalizador mul-  
timetálico ácido resultante se denomina en lo sucesivo ca-  
talizador "A".

25

## EJEMPLO II

Para comparar el nuevo compuesto catalítico multimetálico ácido de la presente invención con un compuesto catalítico bimetálico sobresaliente de la técnica anterior, de manera calculada para resaltar la beneficiosa interacción entre el componente de cobalto y un catalizador que contiene platino y estaño, se hizo un ensayo de comparación entre el catalizador multimetálico ácido de la presente invención que se preparó en el Ejemplo I (es decir, el catalizador "A") y un catalizador de reformación bimetálico superior de la técnica anterior, que contenía una combinación de platino y estaño como su componente de hidrogenación-deshidrogenación. El catalizador testigo era una combinación de un componente de platino, un componente de estaño y un componente de cloruro con un material de soporte de alúmina gamma, en cantidad suficiente para dar como resultado el catalizador final que contenía aproximadamente 0,6% en peso de platino, aproximadamente 0,5% en peso de estaño y aproximadamente 1,19% en peso de cloruro. El catalizador de control se denomina en lo sucesivo catalizador "B". El catalizador "B" se preparó por un método idéntico al expuesto en el Ejemplo I, salvo en que se excluyó el cobalto, y las cantidades de reactivos de estaño y platino usadas

se aumentaron según un factor de 2 para el platino y según un factor de 2,5 para el estaño.

5                   Estos catalizadores se sometieron luego  
por separado a un ensayo de evaluación de reformación ca-  
talítica acelerado, de gran esfuerzo, destinado a deter-  
minar en un periodo de tiempo relativamente corto sus ca-  
10                   racterísticas relativas de actividad, selectividad y es-  
tabilidad, en un procedimiento para reformación de una  
fracción de gasolina de octano relativamente bajo. En am-  
bos ensayos se utilizó el mismo material de carga, y sus  
15                   características pertinentes se exponen en la Tabla I. Se  
ha de observar que en ambos casos se efectuó el ensayo ba-  
jo condiciones sustancialmente exentas de agua, siendo  
la única fuente significativa de agua las 14 a 18 ppm en  
20                   peso presentes en el material de carga. Análogamente,  
se ha de observar que ambas experiencias se efectuaron  
bajo condiciones sustancialmente exentas de azufre, sien-  
do la única entrada de azufre a la instalación las 0,1  
ppm de azufre contenidas en el material de carga.

20

25

TABLA I

Análisis del material de carga

5	Densidad a 15°C	0,7398
	Perfil de destilación °C	
	Punto de ebullición inicial	80
	Punto de ebullición del 5%	93
10	Punto de ebullición del 10%	99
	Punto de ebullición del 30%	111
	Punto de ebullición del 50%	118
	Punto de ebullición del 70%	140
	Punto de ebullición del 90%	160
15	Punto de ebullición del 95%	168
	Punto de ebullición final	190
	Cloruro, ppm en peso	0,35
	Nitrógeno, ppm en peso	0,2
	Azufre, ppm en peso	0,1
20	Agua, ppm en peso	14 - 18
	Índice de octano, F-1 neto	41,0
	Parafinas, % en vol.	67
	Naftenos, % en vol.	21,2
	Aromáticos, % en vol.	11,8
#5		

Este ensayo de reformación acelerada estaba específicamente destinado a determinar en un período de tiempo muy corto si el catalizador que se estaba evaluando tenía características superiores para uso en una operación de reformación de gran severidad. Cada experiencia consistió en una serie de periodos de evaluación de 24 horas, comprendiendo cada uno de esos periodos un periodo de 12 horas fuera de línea seguido por un periodo de ensayo de 12 horas durante el cual el producto reformado  $C_5+$  procedente de la instalación se recogió y analizó. Ambas experiencias de ensayo se efectuaron bajo condiciones idénticas, entre las que se comprendían una velocidad espacial horaria de líquido (VEHL) de  $3,0 \text{ hr}^{-1}$ , una presión de 21,4 atmósferas, una proporción gas a aceite de 10:1, y una temperatura de entrada al reactor que se ajustaba continuamente durante todo el ensayo, para conseguir y mantener un octano buscado en  $C_5+$  de 100 F-1 neto.

Ambos ensayos se efectuaron en una unidad de reformación a escala de instalación piloto que comprendía un reactor que contenía un lecho fijo del catalizador que experimentaba la evaluación, una zona de separación de hidrógeno, una columna desbutanizadora, y medios de calentamiento, medios de bombeo, medios de condensación, medios de compresión, y equipo usual similar, adecuados. El esquema de procesos utilizado en esta instalación implica entre-

mezclar una corriente de recirculación de hidrógeno con el material de carga, y calentar la mezcla resultante hasta la temperatura de conversión deseada. La mezcla calentada se pasa luego con flujo descendente a un reactor que  
5 contiene el catalizador que experimenta la evaluación, como lecho estático. Luego se retira una corriente efluente del fondo del reactor, se enfría hasta aproximadamente 130C y se pasa a una zona de separación gas-líquido, donde se separa una fase gaseosa rica en hidrógeno de una fase hidrocarburo líquida. Una porción de la fase gaseosa se pasa  
10 luego continuamente a través de un lavador de sodio de gran área superficial, y la corriente de hidrógeno resultante, sustancialmente exenta de agua y exenta de azufre, se devuelve al reactor para suministrar la corriente de recirculación de hidrógeno. El exceso de fase gaseosa procedente de la zona de separación se recupera como corriente de producto que contiene hidrógeno (comúnmente denominada "exceso de gas de recirculación"). La fase líquida procedente de la zona de separación se retira de la misma y se  
15 pasa a una columna desbutanizadora, donde los extremo ligeros (es decir, C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>) se retiran por la cabeza como gas del desbutanizador, y una corriente de reformado C<sub>5</sub>+ se recupera como producto de fondo principal.

Los resultados de los ensayos separados  
25 efectuados con el catalizador particularmente preferido de

la presente invención, catalizador "A", y el catalizador de control, catalizador "B", se presentan para cada periodo de ensayo en la Tabla II, en función de la temperatura de entrada al reactor, en °C, necesaria para conseguir el nivel de octano buscado, y la cantidad de reformado  $C_5+$  recuperado, expresada como % en vol. del material de carga.

5

10

15

20

25

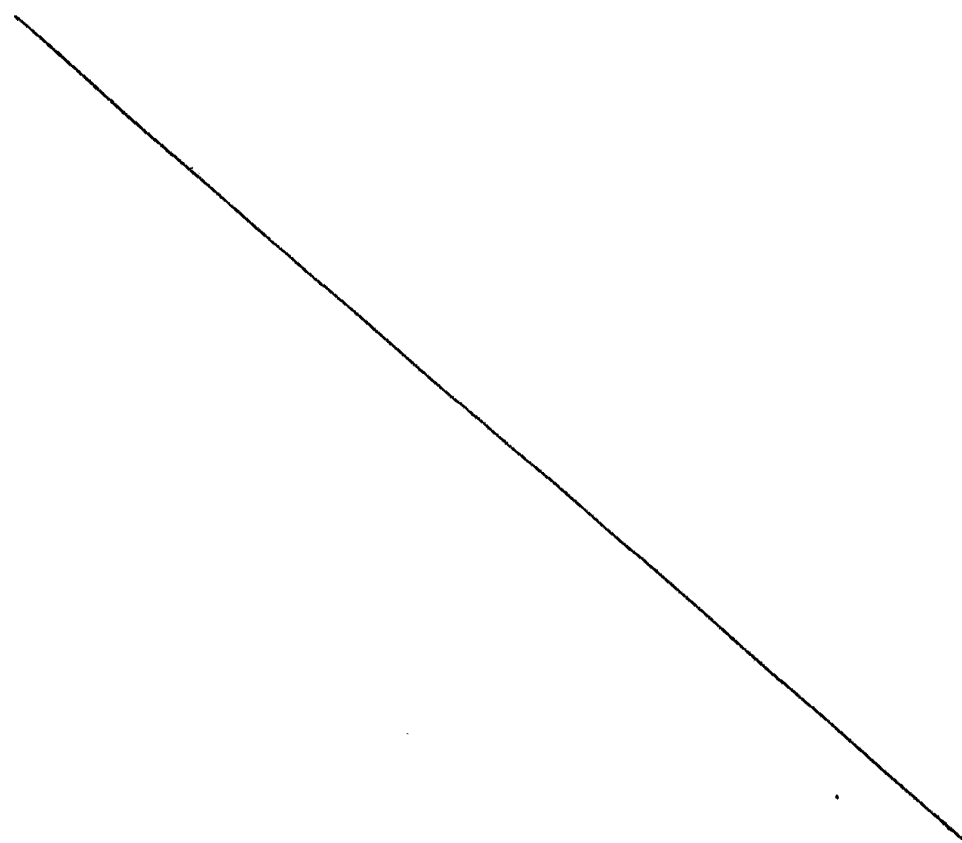


TABLA II

5

Resultados del ensayo de reformación acelerada

	<u>CATALIZADOR "A"</u>		<u>CATALIZADOR "B"</u>		
	<u>Periodo</u>	<u>T, °C</u>	<u>C<sub>5+</sub>, % en peso</u>	<u>T, °C</u>	<u>C<sub>5+</sub>, % en peso</u>
10	1	510,3	70,02	535,6	71,95
	2	509,7	69,65	536,9	72,57
	3	513,6	-----	538,9	-----
	4	514,2	70,27	539,7	71,64
15	5	515,6	-----	540,0	-----
	6	516,7	70,36	541,1	71,56
	7	517,8	-----	542,2	-----
	8	517,5	70,96	542,5	72,07
20	9	519,2	-----	-----	-----

Haciendo referencia ahora a los resultados del ensayo de comparación presentado en la Tabla II, es evidente que el erecto principal del componente de co

balto sobre el catalizador bimetálico de platino y estaño es activarle sustancialmente, y permitir que un catalizador que contiene menos platino tenga un comportamiento sustancialmente superior que el de un catalizador que contiene una cantidad de platino sustancialmente mayor, en las áreas de actividad y estabilidad de la actividad. Es decir, los datos presentados en la Tabla II indican claramente que el catalizador multimetálico ácido de la presente invención es marcadamente superior al catalizador de control en un procedimiento de reformación a alta severidad. Como se señaló antes en detalle, una buena medida de la actividad de un catalizador de reformación es la temperatura de entrada al reactor que se requiere para preparar el octano buscado, y los datos presentados en la Tabla II sobre esta variable muestran claramente que el catalizador "A" era extraordinariamente más activo que el catalizador "B". La ventaja de actividad que manifiesta el catalizador "A" es consistentemente igual o mejor que 20°C en la temperatura de entrada al reactor, y es verdaderamente sobresaliente cuando se observa que, como regla empírica, la velocidad de reacción se duplica ordinariamente por cada 10 a 11°C de aumento de la temperatura del reactor. Así, una ventaja de 20°C en la actividad significa que el catalizador de la presente invención es aproximadamente cuatro o cinco veces más activo que el catalizador testigo.

Se puede obtener un ejemplo específico de esta ventaja de actividad observando los datos para el periodo 8 del ensayo (es decir, 192 horas dentro del ensayo): en este punto, el catalizador "A" requirió una temperatura de entrada  
5 de 517,5 para preparar el octano, lo que destaca en acusado contraste con el requisito de 542,5 del catalizador "B" en el mismo punto de la experiencia. Esta diferencia de 25°C en los requisitos de temperatura para el octano es evidencia impresionante de la capacidad del catalizador  
10 de la presente invención para acelerar materialmente la velocidad de la reacción de reformación implicada, sin cambiar materialmente el rendimiento de  $C_5+$ . Así, los datos muestran claramente que el compuesto de la presente invención era extraordinariamente más activo que el catalizador  
15 de control. Sin embargo, la actividad solo es una de las características necesarias que se necesitan para que un catalizador demuestre superioridad. Las características de actividad se pueden emparejar con unas características superiores de selectividad y estabilidad, para demostrar  
20 un comportamiento mejorado. La selectividad se mide directamente por el rendimiento de  $C_5+$ , y los datos presentados en la Tabla II indican claramente que el catalizador "A" produjo consistentemente rendimientos equivalentes a los del catalizador "B". (Se ha de observar que los  
25 guiones de la Tabla II representan periodos en los que no

se hicieron los análisis pertinentes de las corrientes de producto). Por otra parte, las buenas características de estabilidad se muestran por la velocidad de cambio de los parámetros actividad y selectividad, como se explicó antes, y, en base a esto, el incremento de cambio de la temperatura requerida para mantener el octano, y del rendimiento de  $C_5+$ , presentados en la Tabla II, muestra claramente una estabilidad excelente para el catalizador de la presente invención.

En resumen, está claro, por los datos presentados en la Tabla II, que un componente de cobalto es un activador eficiente y eficaz para un catalizador de reformación ácido que contiene platino y estaño, en una operación de reformación a alta severidad.

### EJEMPLO III

Para ilustrar más el comportamiento superior del catalizador multimetálico ácido de la presente invención, se hizo un ensayo de comparación a largo plazo entre el catalizador "A" y el catalizador de control, catalizador "B", en una operación en instalación piloto, usando esencialmente el mismo esquema de procesos que se ha descrito antes en el Ejemplo II. El material de carga usado en ambas experiencias se describe

en la Tabla III.

TABLA III

5 Análisis del material de carga a la instalación piloto

	Densidad a 15°C	0,7560
	Perfil de destilación. °C	
	Punto de ebullición inicial	95
10	Punto de ebullición del 5%	105
	Punto de ebullición del 10%	110
	Punto de ebullición del 30%	121
	Punto de ebullición del 50%	134
	Punto de ebullición del 70%	147
15	Punto de ebullición del 90%	163
	Punto de ebullición del 95%	170
	Punto de ebullición final	203
	Cloruro, ppm en peso	0,5
	Nitrógeno, ppm en peso	0,13
20	Azufre, ppm en peso	0,1
	Agua, ppm en peso	5
	Indice de octano, F-1 neto	46,9
	Parafinas, % en vol.	47,7
	Naftenos, % en vol.	44,4
25	Aromáticos, % en vol.	7,9

Ambas experiencias de comparación se hicieron bajo las mismas condiciones, y entre ellas se incluían una presión de 21,4 atmósferas, una VEHL de 2,5 hr<sup>-1</sup>, una proporción molar de 4:1 entre gas de recirculación e hidrocarburo, y una temperatura de entrada a la reacción que se ajustaba continuamente durante toda la experiencia, para preparar un reformado C<sub>5</sub>+ que tenía un índice de octano de 100 F-1 neto.

Los resultados de los ensayos de comparación se presentan en la Tabla IV, en función de la temperatura de entrada al reactor necesaria para preparar el octano, y el rendimiento de C<sub>5</sub>+ en % en volumen de líquido de la carga, en función del tiempo en funcionamiento, expresado en metros cúbicos de carga por kg de catalizador.

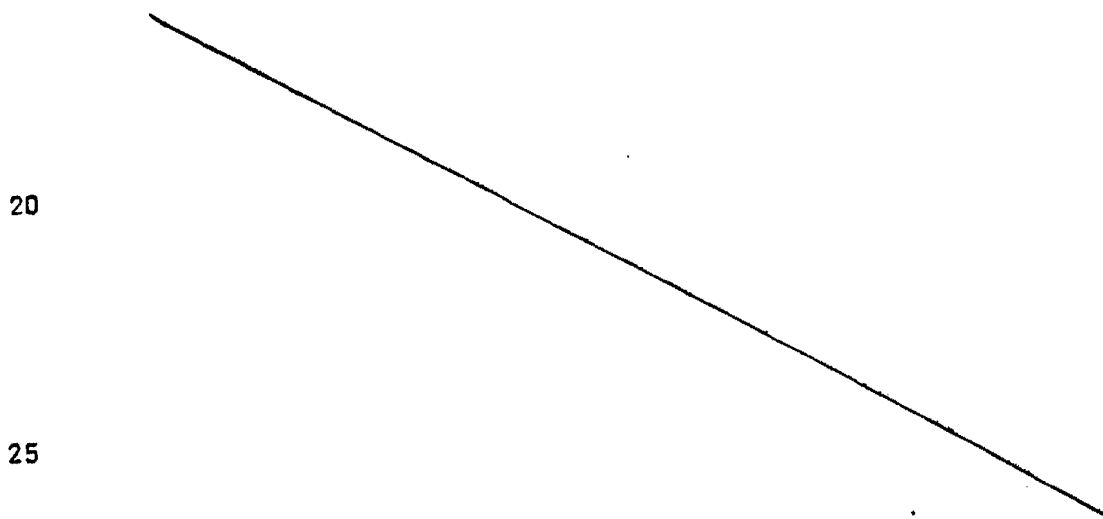


TABLA IV

Resultados del estudio en la instalación piloto

5	Tiempo en funcionamiento, m <sup>3</sup> /kg	<u>CATALIZADOR "A"</u>		<u>CATALIZADOR "B"</u>	
		<u>T, °C</u>	<u>C<sub>5+</sub>, % VL</u>	<u>T, °C</u>	<u>C<sub>5+</sub>, % VL</u>
	0,35	498	74,0	515	79,0
	0,53	496	75,5	516	79,0
10	0,70	497	73,5	521	79,0
	0,88	498	75,0	524	79,2
	1,05	499	74,0	525	78,9
	1,23	499	76,1	526	78,0
	1,40	500	76,0	529	77,6
15	1,58	501	74,0	530	77,9
	1,75	501	76,0	531	77,9
	1,93	504	76,0	533	77,9
	2,10	507	76,3	536	77,0
	2,28	508	75,7	540	76,4
20	2,45	509	76,1	---	----
	2,63	512	76,2	---	----
	2,80	513	76,2	---	----
	2,98	515	76,5	---	----
	3,15	518	----	---	----
25	3,33	521	----	---	----
	3,50	524	----	---	----

El examen de los datos presentados en la Tabla IV revela que el ensayo en instalación piloto a largo plazo confirma las extraordinarias actividad y estabilidad de la actividad del catalizador multimetálico ácido de la presente invención.

Se pretende cubrir por las siguientes reivindicaciones todos los cambios y modificaciones de la anterior exposición de la presente invención que sean evidentes por sí mismos para las personas de habilidad ordinaria en la técnica de conversión de hidrocarburos o en la técnica de formulación de catalizadores.

15

20

25

8.10.75

- REIVINDICACIONES -

5

10 1a.- Procedimiento para convertir un  
hidrocarburo, que comprende poner en contacto el hidro-  
carburo, bajo condiciones de conversión de hidrocarburo,  
con un compuesto catalítico ácido que comprende un mate-  
rial de soporte poroso que contiene, en base al elemento,  
0,01 a 2% en peso de metal del grupo del platino, 0,5 a  
15 5% en peso de cobalto, 0,01 a 5% en peso de estaño y 0,1  
a 3,5% en peso de halógeno, donde el metal del grupo del  
platino, el cobalto y el estaño están dispersados unifor-  
memente por todo el material de soporte poroso, donde sus-  
tancialmente todo el metal del grupo del platino está pre-  
20 sente en el estado metálico elemental, donde sustancial-  
mente todo el estaño está presente en un estado de oxida-  
ción mayor que el del metal elemental, y donde sustancial-  
mente todo el cobalto está presente en el estado metálico  
elemental, o en un estado que se pueda reducir al estado  
25 metálico elemental bajo las condiciones de conversión de

hidrocarburo.

2ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 1ª, donde el metal del grupo del platino es el platino.

5 3ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 1ª, donde el metal del grupo del platino es el iridio.

10 4ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 1ª, donde el metal del grupo del platino es el rodio.

5ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 1ª, donde el metal del grupo del platino es el paladio.

15 6ª.- Procedimiento según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, donde el material de soporte poroso es un óxido inorgánico refractario.

20 7ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 6ª, donde el óxido inorgánico refractario es alúmina.

8ª.- Procedimiento según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, donde el halógeno es cloruro combinado.

25 9ª.- Procedimiento según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, donde la pro-

porción atómica entre estaño y metal del grupo del platino contenidos en el compuesto es 0,1:1 a 13:1.

5 10ª.- Procedimiento según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, donde la proporción atómica entre cobalto y metal del grupo del platino contenidos en el compuesto es 0,8:1 a 66:1.

10 11ª.- Procedimiento según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, donde sustancialmente todo el cobalto contenido en el compuesto está presente en el estado metálico elemental.

12ª.- Procedimiento según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, donde sustancialmente todo el estaño está presente en el compuesto catalítico como óxido de estaño.

15 13ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 1ª, donde el compuesto contiene 0,05 a 1% en peso de platino, 0,5 a 2% en peso de cobalto, 0,05 a 1% en peso de estaño, y 0,5 a 1,5% en peso de halógeno.

20 14ª.- Procedimiento según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, donde la puesta en contacto del hidrocarburo con el compuesto catalítico se efectúa en presencia de hidrógeno.

25 15ª.- Procedimiento según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, donde el tipo de conversión de hidrocarburo es la reformación catalí-

5 tica de una fracción de gasolina para producir un reformado de alto octano, donde el hidrocarburo está contenido en la fracción de gasolina, donde la puesta en contacto se efectúa en presencia de hidrógeno, y donde las condiciones de conversión de hidrocarburo son condiciones de reformación.

10 16ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 15ª, donde las condiciones de reformación incluyen una temperatura de 427 a 593°C, una presión de 1 a 69 atmósferas, una velocidad espacial horaria de líquido de 0,1 a 10 hr<sup>-1</sup>, y una proporción molar entre hidrógeno e hidrocarburo de 1:1 a 20:1.

15 17ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 15ª, o 16ª, donde la puesta en contacto se efectúa en un ambiente sustancialmente exento de agua.

18ª.- Procedimiento según se define en cualquiera de las reivindicaciones 15ª a 17ª, donde las condiciones de reformación incluyen una presión de 7,8 a 31,5 atmósferas.

20 19ª.- Procedimiento según se define en cualquiera de las reivindicaciones 15ª a 18ª, donde la puesta en contacto se efectúa en un ambiente sustancialmente exento de azufre.

25 20ª.- Procedimiento según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13ª, donde el ti-

po de conversión de hidrocarburo es un hidrocraqueo o isomerización.

5 21ª.- Procedimiento según se define en la reivindicación 20ª, donde el compuesto catalítico con tiene adicionalmente un componente Friedel-Crafts de haluro metálico.

22ª.- PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR UN HIDRO CARBURO.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de sesenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 Madrid,  
P.A.

- 3 NOV. 1975

Oscar de Elzaburu  
Por Poder.

20-10-75  
jul